

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003147182
PUBLICATION DATE : 21-05-03

APPLICATION DATE : 13-11-01
APPLICATION NUMBER : 2001347510

APPLICANT : UNITIKA LTD;

INVENTOR : OKAMOTO MASAMI;

INT.CL. : C08L 67/04 C08J 9/04 C08K 3/34 C08K 5/101 C08K 9/04

TITLE : BIODEGRADABLE POLYESTER RESIN COMPOSITION, ITS PRODUCTION METHOD,
AND FOAM OBTAINED FROM THE COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable polyester resin composition excellent in mechanical strength, heat resistance and having rheological characteristics advantageous for molding a foam, to provide its production method and the foam prepared from the composition.

SOLUTION: This biodegradable resin composition comprises 100 pts.mass biodegradable polyester resin containing at least 50 mol% α - and/or β - hydroxycarboxylic acid units, 0.01-10 pts.mass (meth)acrylic ester compound, and 0.05-30 pts.mass layered silicate and is produced by melt kneading 100 pts.mass biodegradable polyester resin, 0.1-10 pts.mass (meth)acrylic ester compound, 0.01-10 pts.mass peroxide, and 0.05-30 pts.mass layered silicate.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-147182

(P2003-147182A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願公開番号 (参考)	
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P	4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/04	1 0 1	C 0 8 J 9/04	1 0 1	4 J 0 0 2
	C F D		C F D	
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34		
5/101		5/101		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-347510(P2001-347510)

(22) 出願日 平成13年11月13日 (2001.11.13)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 上田 一恵

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山田 和信

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岡本 正巳

滋賀県大津市堅田1丁目12番52号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれより得られる発泡体

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度、耐熱性に優れ、発泡体等の成形に有利なレオロジー特性を有する生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びその発泡体を提供する。

【解決手段】 α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂100質量部、(メタ)アクリル酸エステル化合物0.01~10質量部、及び層状珪酸塩0.05~30質量部からなる生分解性ポリエステル樹脂組成物。生分解性ポリエステル樹脂100質量部、(メタ)アクリル酸エステル化合物0.01~10質量部、過酸化物0.1~10質量部、及び層状珪酸塩0.05~30質量部を熔融混練する生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂100質量部、(メタ)アクリル酸エステル化合物0.01~10質量部、及び層状珪酸塩0.05~30質量部からなる生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 生分解性ポリエステル樹脂組成物の融点より10℃高い温度での伸長粘度測定で得られる時間-伸長粘度の両対数プロットにおいて、屈曲点が現れるまでの伸長初期の線形領域の傾き a_1 と屈曲点以降の伸長後期の傾き a_2 との比(歪み硬化係数= a_2/a_1)が、1.1~50であることを特徴とする請求項1記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 層状珪酸塩が、膨潤性フッ素雲母であることを特徴とする請求項1又は2記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 層状珪酸塩の層間に、1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩、又は有機ホスホニウム塩がイオン結合していることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 アルキレンオキシド、又はヒドロキシカルボン酸単位の繰返しからなる数平均分子量200~50,000の化合物を含有し、その含有量が生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して0.01~20質量部であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 α -ヒドロキシカルボン酸単位が、D-乳酸、L-乳酸又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 生分解性ポリエステル樹脂100質量部、(メタ)アクリル酸エステル化合物0.01~10質量部、過酸化物0.1~10質量部、及び層状珪酸塩0.05~30質量部を熔融混練することを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 生分解性ポリエステル樹脂を形成可能なモノマーを、層状珪酸塩の存在下で重合して、生分解性ポリエステル樹脂を製造し、該生分解性ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル化合物、及び過酸化物を熔融混練することを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項9】 請求項1~6のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物を発泡成形して得られる生分解性ポリエステル樹脂系発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は生分解性ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル化合物、及び層状

珪酸塩とからなり、機械的強度、耐熱性に優れ、発泡体等の成形に有利なレオロジー特性を有する生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びその発泡体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリ乳酸は、ジオールとジカルボン酸とからなる脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂と比較して融点が高く、耐熱性に優れる特徴を持つ反面、熔融粘度が低く、例えば、押出發泡成形する際に破泡を起こして十分な発泡倍率が得られなかったり、インフレーション成形する際にバブルが安定せず成形体に偏肉を生じ易いといった問題があるため、成形条件に厳しい制約を受けたり、生産効率が悪い等の様々な欠点を有していた。従って実用に供するためには、熔融張力の向上及び伸長粘度測定時の歪み硬化性の発現が必要であった。

【0003】一般に、歪み硬化性を発現させるには、高重合度ポリマーを添加する方法や、長鎖分岐を有するポリマーを用いる方法が有効と考えられている。高重合度ポリマーの製造では、重合に長時間を要し生産性効率が悪くなるばかりか、長時間の熱履歴による着色や分解等が見られるため、例えば重量平均分子量が500,000程度以上のものは実用化されていない。また一方で、分岐ポリ乳酸を製造する方法としては、重合時に多官能性開始剤を添加する方法、過酸化物及び反応性化合物等との熔融混練により架橋を生じさせる方法が知られているが、十分な架橋を行うと、ゲル等が発生したり、熔融粘度が高くなりすぎて操業安定性が悪くなるなど問題があった。

【0004】ところで、高重合度ポリマーや分岐ポリマーを使用することなく、伸長粘度の歪み硬化性を発現させる方法として、無水マレイン酸変性ポリプロピレンに有機処理した層状珪酸塩を熔融混練する方法がごく最近報告され、発泡成形にも適用されている(成形加工'01、133頁、及び157頁、2001年)。これまで生分解性ポリエステル樹脂系で層状珪酸塩との複合化に成功した例は少なく、特開平9-169893号公報では、脂肪族ポリエステル/層状珪酸塩組成物について、特開2000-17157号公報では、脂肪族ポリエステル/有機カチオン処理層状珪酸塩組成物及びそのフィルム成形品について、特開平2001-89646号公報では、生分解性樹脂/有機化層状粘土鉱物組成物について開示されているにすぎない。前者2報ではポリ乳酸に代表されるポリ(α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸)については全く検討されていない。後者については実施例においてポリ乳酸が検討されているものの、剛性の向上を目的としたのみであり、熔融粘度特性あるいは発泡成形性については全く考慮されておらず、発泡適性改善に層状珪酸塩との複合化が有効であるかどうかは予測不明であった。本発明者らは、ポリ乳酸に代表されるポリ(α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸)

と層状珪酸塩との組成物から発泡体が見出された(特願2001-172804)が、ポリ乳酸に層状珪酸塩のみを複合化する方法によって熔融粘度を向上させるには、特殊な操作を必要とすることがあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、容易に生産可能な、機械的強度、耐熱性に優れ、発泡体等の成形に有利なレオロジー特性を有する生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びその発泡体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の生分解性ポリエステル樹脂に特定の架橋剤で架橋処理を行った樹脂と層状珪酸塩とからなる組成物において、熔融粘度が高く、伸長粘度測定における歪み硬化性が発現し、発泡成形性に優れたレオロジー特性を有するのみならず、容易な操作で発泡成形が可能であり、得られた成形加工品の耐熱性や機械的強度にも優れることを見だし、本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。 α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂100質量部、(メタ)アクリル酸エステル化合物0.01~10質量部、及び層状珪酸塩0.05~30質量部からなる生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる生分解性ポリエステル樹脂における、 α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸単位の例としては、D-乳酸、L-乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられ、これらの混合物であってもよい。

【0009】従って本発明に用いる生分解性ポリエステル樹脂としては、ポリ(D-及び/又はL-乳酸)、ポリ(グリコール酸)、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)、ポリ(3-ヒドロキシカプロン酸)、及びこれらの共重合体、及びこれらの混合物等である。成形体の耐熱性、機械的強度の観点から、上記生分解性ポリエステル樹脂の融点は120℃以上が好ましく、150℃以上がさらに好ましい。また、同様の理由により、 α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸単位の含有量は、50モル%以上であることが必要であり、好ましくは、60モル%以上である。上記生分解性ポリエステル樹脂のうち、工業的に大量生産が可能な点から、ポリ(D-及び/又はL-乳酸)が好ましく用いられる。

【0010】ここで用いられる生分解性ポリエステル樹脂は通常公知の熔融重合法で、あるいはさらに固相重合

法を併用して製造される。また、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)及びポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)等については微生物による生産も可能である。

【0011】本発明に用いる生分解性ポリエステル樹脂には、ポリ(α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸)の耐熱性を大幅に損ねることのない範囲で、必要に応じてその他の生分解性樹脂成分を共重合ないしは混合することもできる。その他の生分解性樹脂としては、ポリ(エチレンサクシネート)やポリ(ブチレンサクシネート)等に代表されるジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル、ポリ(ϵ -カプロラク톤)に代表されるポリ(ω -ヒドロキシアルカノエート)、さらに芳香族成分を含んでいても生分解性を示すポリ(ブチレンサクシネート-co-ブチレンテレフタレート)や(ブチレンアジペート-co-ブチレンテレフタレート)の他、ポリエステルアミド、ポリエステルカーボネート、デンプン等の多糖類等が挙げられる。

【0012】本発明で用いられる混練前の生分解性ポリエステル樹脂の重量平均分子量としては特に制限はないが、10,000~1,000,000であることが好ましく、さらには100,000~1,000,000であることが好ましい。重量平均分子量が10,000未満では樹脂組成物の熔融粘度が低すぎ、架橋操作が困難になるので好ましくない。逆に、これが1,000,000を超えると樹脂組成物の成形性が急速に低下し、架橋操作ができなく場合がある。

【0013】本発明で架橋剤として用いられる(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、生分解性樹脂との反応性が高くモノマーが残りやすく、毒性が比較的少なく、樹脂の着色も少ないことから、分子内に2個以上の(メタ)アクリル基を有するか、又は1個以上の(メタ)アクリル基と1個以上のグリシジル基もしくはビニル基を有する化合物が好ましい。具体的な化合物としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、またこれらのアルキレングリコール部が様々な長さのアルキレンの共重合体でもよく、さらにブタンジオールメタクリレート、ブタンジオールアクリレート等が挙げられる。

【0014】(メタ)アクリル酸エステル化合物の配合量は、生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して0.01~10質量部、好ましくは0.01~5質量部である。0.01質量部未満では本発明の目的とする機

機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、10質量部を超える場合には架橋の度合いが強くなりすぎ、層状珪酸塩との混合状態が悪くなる。

【0015】本発明で用いられる過酸化物の例としては、分散性が良好な有機過酸化物が好ましく、具体的には、ベンゾイルパーオキシド、ビス(ブチルパーオキシ)トリメチルシクロヘキサン、ビス(ブチルパーオキシ)シクロドデカン、ブチルビス(ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、ブチルパーオキシベンゾエート、ジブチルパーオキシド、ビス(ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジメチルジ(ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジメチルジ(ブチルパーオキシ)ヘキシン、ブチルパーオキシクメン等が挙げられる。

【0016】過酸化物の配合量は生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して0.1~10質量部、好ましくは0.1~5質量部である。0.1質量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、10質量部を超える場合には未利用となり、コスト面で好ましくない。

【0017】本発明で用いられる層状珪酸塩としては、天然品のスメクタイト、バーミキュライト、及び合成品の膨潤性フッ素雲母等が挙げられる。スメクタイトの例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイトが挙げられる。膨潤性フッ素雲母の例としては、Na型フッ素四ケイ素雲母、Na型テニオライト、Li型テニオライト等が挙げられ、その合成方法としては、熔融法、インターカレーション法、水熱法等が挙げられるが、いずれの方法であってもよい。なお、カチオン交換容量としては25~200 meq/100 gであることが好ましい。

【0018】層状珪酸塩の配合量は生分解性ポリエステル樹脂あるいはそれを形成するモノマー100質量部に対して0.05~30質量部、好ましくは0.05~15質量部である。0.05質量部未満では本発明の目的とするレオロジー特性、機械的強度の改良効果が得られず、30質量部を超える場合には樹脂中への微分散が困難となり、靱性が大きく低下するので好ましくない。

【0019】本発明において層状珪酸塩、特にスメクタイトは、予め有機カチオン処理しておくことが好ましい。有機カチオンとしては、1級ないし3級アミン及びそれらの塩、4級アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩等が挙げられる。1級アミンとしては、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン等が挙げられる。2級アミンとしては、ジオクチルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジオクタデシルアミン等が挙げられる。3級アミンとしては、トリオクチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジドデシルモノメチルアミン等が挙げられる。4級アンモニウムイオンとしては、テトラエチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウ

ム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルオクタデシルアンモニウム、メチルドデシルビス(ポリエチレングリコール)アンモニウム、メチルジエチル(ポリプロピレングリコール)アンモニウム等が挙げられる。さらに、有機ホスホニウムイオンとしては、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラキス(ヒドキシメチル)ホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウム等が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよいが2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0020】また、層状珪酸塩を上記有機カチオンで処理する方法としては、まず層状珪酸塩を水又はアルコール中に分散させ、ここへ上記有機カチオンを塩の形で添加して攪拌混合することにより、層状珪酸塩の無機イオンを有機オニウムイオンとイオン交換させた後、分別・洗浄・乾燥する方法が挙げられる。

【0021】本発明における生分解性ポリエステル樹脂組成物は、その融点より10℃高い温度での伸長粘度測定で得られる時間-伸長粘度の両対数プロット(図1参照)において、屈曲点が現れるまでの伸長初期の線形領域の傾き a_1 と屈曲点以降の伸長後期の傾き a_2 との比で表される歪み硬化係数(a_2/a_1)が、1.1~50であるような、歪み硬化性が発現されることが好ましい。より好ましいひずみ硬化係数は1.5~30である。歪み硬化係数が1.1未満であると、押出発泡成形時に破泡を起こしたり、成形体に偏肉を生じ易い。また歪み硬化係数が50を超えると成形時にゲルが発生しやすく流動性も大きく低下する。

【0022】本発明では生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩の分散性をさらに向上させるために、生分解性ポリエステル樹脂及び層状珪酸塩の双方と親和性のあるアルキレンオキシド、又はヒドロキシカルボン酸単位の繰返しからなる数平均分子量200~50,000の化合物を添加することができる。そのような化合物の例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ(ϵ -カプロラクトン)等が挙げられる。また、ヒドロキシカルボン酸単位の繰返しからなる化合物は、末端のカルボキシル基が水酸基に置換されてもよく、そのような化合物としてポリカプロラクトンジオールが挙げられる。これらの化合物の数平均分子量としては200~50,000であることが必要であり、より好ましくは500~20,000である。分子量が200未満であると成形時のガス発生や得られる成形物からのブリードアウト等が顕著なため実用的でなく、また分子量が50,000より高いと層状珪酸塩の層間への挿入が十分でなくなる。

【0023】上記化合物の添加量は生分解性ポリエステル樹脂あるいはそれを形成するモノマー100質量部に対して0.01~20質量部、好ましくは0.02~10質量部である。添加量が0.01質量部未満では添加

効果が少なく、20質量部を超えると生分解性ポリエステル樹脂組成物の耐熱性や機械的強度が著しく低下する。添加方法としては、予め層状珪酸塩に直接上記化合物を含浸処理する方法、水又は有機溶剤存在下で上記化合物を混合した後に濾過等により水又は有機溶剤を除去する方法、生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩の熔融混練時に添加する方法、生分解性ポリエステル樹脂の合成時に層状珪酸塩と共に添加する方法、等が挙げられるが、予め層状珪酸塩に混合処理しておく方法が好ましく用いられる。

【0024】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物の第1の製造法としては、一般的な押出機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、ブラベンダー等を用いて生分解性ポリエステル樹脂と(メタ)アクリル酸エステル化合物および過酸化物、さらには層状珪酸塩を同時に熔融混練する方法があるが、混練状態ををよくする意味で二軸の押出機を使用することが好ましい。この場合、本発明で用いる(メタ)アクリル酸エステル化合物および過酸化物、層状珪酸塩は、固体状であればドライブレンドや粉体フィーダーを用いて供給する方法が望ましい。液体状の場合は、加圧ポンプを用いて、押出機の途中から注入する方法が望ましいが、(メタ)アクリル酸エステル化合物と過酸化物の混合液は貯蔵安定性が悪いため、可塑剤などを用いて希釈して注入するか、別々に注入する方法が望ましい。(メタ)アクリル酸エステル化合物および過酸化物は、一度の混練操作中に添加する事が望ましいが、層状珪酸塩はいったん架橋した後に、乾燥してから改めて混練することも可能である。ただし、コスト面からは、一度に行うことが望ましい。

【0025】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物を製造する第2の方法としては、生分解性ポリエステル樹脂を形成するモノマーに対して、層状珪酸塩を所定量存在させた状態でモノマーを重合し、その後架橋を行うことによって生分解性ポリエステル樹脂組成物を得る方法である。この場合には層状珪酸塩が生分解性ポリエステル中に十分細かく分散し、本発明の効果がより顕著に現れる。

【0026】本発明における発泡体の製造方法としては、生分解性ポリエステル樹脂組成物に分解型発泡剤あるいは揮発型発泡剤を用いて行う方法が挙げられる。分解型発泡剤の例としては、重炭酸ソーダ等の無機発泡剤の他、アゾジカルボンアミド、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)等を挙げることができる。揮発型発泡剤の例としては、二酸化炭素、窒素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。またこれらを併用することも可能である。これらの発泡剤は0.1~20質量%、好ましくは0.2~10質量%がよい。

【0027】発泡体は押出機を用いて発泡シートを作製

してから型成形してもよいし、型に樹脂を入れてバッチ式で発泡させてもよい。発泡倍率は目的に応じて2~50倍、好ましくは3~30倍がよい。

【0028】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、充填材等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物を使用することができる。これら熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤等の添加剤は一般に熔融混練時あるいは重合時に加えられる。無機充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。有機充填材としては、澱粉、セルロース微粒子、木粉、おから、モミ殻、フスマ等の天然に存在するポリマーやこれらの変性品が挙げられる。

【0029】なお、本発明の生分解性ポリエステル組成物に他の熱可塑性樹脂及び/又は充填剤を混合する方法は特に限定されるものではなく、通常の加熱溶融後、例えば、従来より知られている一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、ブラベンダー等を用いる混練法によって混練するとよい。

【0030】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に用いた層状珪酸塩は次のとおりである。

(A) 層状珪酸塩A: Naモンモリロナイト(クニミネ工業製クニピアF) 150gを80℃の水10Lに分散させ3時間攪拌して懸濁液とする。ここへオクタデシルアミン55gを0.1N塩酸2Lに溶解した液を添加し、80℃でさらに1時間攪拌した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎することにより、層間にアンモニウム塩がイオン結合した平均粒径1.1μmの層状珪酸塩Aを得た。

(B) 層状珪酸塩B: 膨潤性フッ素雲母(コープケミカル製ME100)を層状珪酸塩Bとした。

(C) 層状珪酸塩C: 膨潤性フッ素雲母(コープケミカル製ME100) 150gを80℃の水10Lに分散させ3時間攪拌して懸濁液とする。ここへ臭化テトラブチルホスホニウム68gを水2Lに溶解した液を添加し、80℃でさらに1時間攪拌した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎することにより、層間にホスホニウム塩がイオン結

合した平均粒径 $1.8\mu\text{m}$ の層状珪酸塩Cを得た。

【0031】実施例及び比較例の評価に用いた測定法は次のとおりである。

(1) 曲げ弾性率: ASTM-790に準じて $150\text{mm}\times 10\text{mm}\times 6\text{mm}$ の試験片を作製し、変形速度 $1\text{mm}/\text{分}$ で荷重をかけ、曲げ弾性率を測定した。

(2) 融点: 示差走査熱量計DSC-7 (パーキンエルマー社製)を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した。

(3) MFR: JIS K7210に従い、附属書A表1のFの条件にて測定した。

(4) 伸長粘度: 伸長粘度測定装置RME (レオメトリック社製)を用い、 $60\text{mm}\times 7\text{mm}\times 1\text{mm}$ の試験片を作製し、その両端を金属ベルトクランプにより支持した後、融点よりも 10°C 高い温度 (ポリ乳酸の場合 180°C)で、歪み速度 0.1sec^{-1} でベルトを回転させて測定サンプルに伸長変形を加え、変形中にピンチローラにかかるトルクを検出することにより伸長粘度を求めた。

(5) 歪み硬化係数 (a_2/a_1) (図1参照): 伸長時間と伸長粘度の両対数プロットにおいて、屈曲点が現れるまでの伸長初期の線形領域の傾き a_1 と屈曲点以降の伸長後期の傾き a_2 との比 (a_2/a_1)を算出し、歪み硬化係数とした。

(6) 発泡倍率: 得られた発泡体を水中に浸漬した際に増加する体積と、発泡体の質量と樹脂密度から求まる体積との比から算出した。

(7) 発泡体外観:

○=均一なロッド状になり、表面の肌荒れが無い。

△=一部不均一なロッド状になるが、表面の肌荒れが無い。

×=不均一なロッド状になり、表面の肌荒れがある。

【0032】実施例1

二軸押出機 (池貝製PCM30、ダイス直径 $4\text{mm}\times 3$ 孔)を用いて、ポリ乳酸 (PLA) (カーギルダウ社製 NatureWorks; 重量平均分子量 (M_w) = 198,000, 数平均分子量 (M_n) = 115,000) 100質量部に対し、混練機途中からポンプを用いてポリエチレングリコールジメタクリレート (PEGDM) (日本油脂製) 及びジ-*m*-ブチルパーオキサイド (過酸化物D) (日本油脂製)をそれぞれ樹脂に対して0.2質量部、および0.5質量部となるよう注入し、さらに層状珪酸塩Aを2質量部添加して熔融混練し、得られたストランドを粉碎機によりペレット化し、生分解性ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物を真空乾燥後、試験片化し、曲げ弾性率、融点、歪み硬化性の各種性能評価を行い、結果を表1に示した。次いで、上述の生分解性ポリエステル樹脂組成物ペレットを、発泡剤として液化炭酸ガスを用い、バッチ発泡試験 (耐圧容器を用い、融点より 10°C 高い温度で、 10MPa で

二酸化炭素を含浸後、常圧へ戻す)並びに二軸押出機を用い熔融混練し、発泡剤として液化炭酸ガス (昭和炭酸製)を 5MPa の圧力で注入し、押出ヘッド温度 200°C 、ダイ出口温度 180°C で連続発泡成形を行った。得られた発泡体の評価結果を表1に示した。

【0033】実施例2

PLA100質量部に対し0.5質量部のポリカプロラクトンジオール (Aldrich社製、 $M_n=530$)と2質量部の層状珪酸塩Aを予め混合粉碎した後にPLAに添加した以外は実施例1と同様にして混練・ペレット化・試験片化し、曲げ弾性率、融点、歪み硬化性の各種性能評価、及び発泡試験を行った。結果を表1に示す。

【0034】実施例3

PLA100質量部に対し0.5質量部のポリエチレングリコール (Aldrich社製、 $M_n=2,000$)と2質量部の層状珪酸塩Bを予め混合粉碎した後にPLAに添加した以外は実施例1と同様にして混練・ペレット化・試験片化し、曲げ弾性率、融点、歪み硬化性の各種性能評価、及び発泡試験を行った。結果を表1に示す。

【0035】実施例4

生分解性ポリエステル樹脂としてポリ乳酸100質量部の代わりにポリ乳酸80質量部とポリ (ブチレンアジペート-*c*-ブチレンテレフタレート) (PBAT) (BASF社製Ecoflex; $M_w=87,000$, $M_n=43,000$) 20質量部を用いた以外は実施例1と同様にして混練・ペレット化・試験片化し、曲げ弾性率、融点、歪み硬化性の各種性能評価を行った。また押出ヘッド温度 190°C 、ダイ出口温度 170°C とした以外は実施例1と同様にして発泡試験を行った。結果を表1に示す。

【0036】実施例5

攪拌機、分留管、及びガス導入管を付したステンレス製重合容器にシ-ラクチド 5kg 、層状珪酸塩C100g、ラウリルアルコール 1g 、オクチル酸錫 0.5g を仕込み、真空脱気・窒素置換後、 180°C で3時間攪拌し、トラップを介して真空ポンプにより徐々に脱気し系内を 3mmHg まで減圧した。モノマー及び低分子揮発成分の留出が認められなくなってから、容器内を窒素置換し、容器下部からポリ乳酸の溶解物を取り出しペレット化した。得られたポリ乳酸の分子量は $M_w=225,000$, $M_n=128,000$ であった。実施例1と同様にして混練・ペレット化・試験片化し、曲げ弾性率、融点、歪み硬化性の各種性能評価、及び発泡試験を行った。結果を表1に示す。

【0037】実施例6

混練機途中から注入する架橋剤をポリエチレングリコールジメタクリレート (PEGDM) のかわりにトリメチロールプロパントリメタクリレート (TMP TM) (日

本油脂製)を用いた以外は実施例1と同様に試験を行い、結果を表1に示した。

【0038】実施例7

ジメチルパーオキサイド(過酸化物D)のかわりに2,5-ジメチル-2,5-ビス(メチルパーオキシ)ヘキシン-3(過酸化物E)(日本油脂製)を可塑剤であるアセチルトリブチルクエン酸に10%溶液となるよう溶解して用いた以外は実施例1と同様に試験を行い、結果を表1に示した。

【0039】実施例8

ジメチルパーオキサイド(過酸化物D)のかわりに2,5-ジメチル-2,5-ビス(メチルパーオキシ)ヘキシン-3(過酸化物E)(日本油脂製)を可塑剤であるアセチルトリブチルクエン酸に10%溶液となるよう溶解して用いた以外は実施例2と同様に試験を行い、結果を表1に示した。

【0040】比較例1

層状珪酸塩Aを0.01質量部用いた以外は実施例1と同様にして混練・ペレット化・試験片化し、曲げ弾性率、融点、歪み硬化性の各種性能評価、及び発泡試験を行った。結果を表1に示す。

【0041】比較例2

生分解性樹脂としてポリ乳酸30質量部、ポリカプロラクトン(PCL)(ダイセル化学工業製プラクセル; Mw=98,000、Mn=61,000)70質量部を用いた以外は実施例2と同様にして混練・ペレット化・試験片化し、曲げ弾性率、融点、歪み硬化性の各種性能評価を行った。また押出機ヘッド温度を140℃ダイ出口温度を100℃とした以外は実施例1と同様にして発泡試験を行った。結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

		生分解性ポリエステル樹脂組成物の成分								組成物の物性				発泡体の物性		
		生分解性ポリエステル樹脂		(メタ)アクリル酸エステル化合物		過酸化化合物		層状珪酸塩		曲げ弾性率 (MPa)	融点 (℃)	MPR (g/分)	歪み硬化係数	発泡倍率		外観
		種類	色類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	バッチ					連続		
実施例	1	PLA(100)	PEGDM	0.2	D	0.5	A	2	4450	169	5.8	2.9	16	10	○	
	2	PLA(100)	PEGDM	0.2	D	0.5	A	2	4070	167	6.3	2.7	19	7	○	
	3	PLA(100)	PEGDM	0.2	D	0.5	B	2	3980	163	6.8	2.0	10	8	○	
	4	PLA(80) PBAT(20)	PEGDM	0.2	D	0.5	A	2	3860	150	14.0	1.9	8	5	○	
	5	PLA(100)	PEGDM	0.2	D	0.5	C	2	3980	169	8.9	3.0	18	12	○	
	6	PLA(100)	TMPTM	0.2	D	0.5	A	2	4700	168	3.9	3.2	21	12	○	
	7	PLA(100)	PEGDM	0.2	E	0.5	A	2	3940	169	7.6	2.8	18	10	○	
	8	PLA(100)	PEGDM	0.2	E	0.5	A	2	4020	167	7.9	2.6	15	8	○	
比較例	1	PLA(100)	PEGDM	0.2	D	0.5	A	0.01	3240	185	30.2	測定不可	1.2	1.1	×	(破泡)
	2	PLA(30) PCL(70)	PEGDM	0.2	D	0.5	A	2	2200	90	42.8	3.0	1.7	1.2	△	

【0043】表1の結果より、歪み硬化係数の大きな値を示すポリ乳酸は発泡倍率も大きく、発泡体の外観も良好で成形性に優れていることは明らかである(実施例1～8)。一方、層状珪酸塩が少量では添加効果が少なく破泡し(比較例1)、PLA含量が少ないと組成物の機械的強度及び耐熱性が低下した(比較例2)。

【0044】

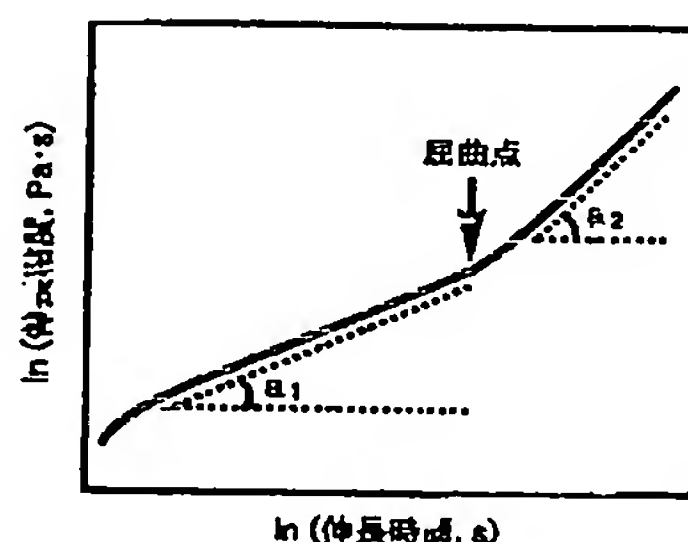
【発明の効果】本発明によれば、レオロジー特性及び機

械的強度が生分解性ポリエステル樹脂単独と比べて顕著に改良され耐熱性にも優れた生分解性ポリエステル樹脂組成物が得られ、発泡成形等に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】屈曲点が現れるまでの伸長初期の線形領域の傾き a_1 と屈曲点以降の伸長後期の傾き a_2 との比(歪硬化係数 $=a_2/a_1$)を求める際の伸長時間と伸長粘度の模式図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C O S K 9/04

C O S K 9/04

Fターム(参考) 4F074 AA65 AA68 AC32 AD11 AE02
BA01 BA03 BA12 BA13 BA16
BA18 BA31 BA32 BA33 BA35
BA42 CA21 CA22 CA23 DA08
DA24
4J002 CF181 DJ007 DJ037 DJ047
DJ057 EH076 FA017 FD01
FD05 FD06 FD07 FD32